

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : D06P 1/22	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/09740 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Juni 1992 (11.06.92)
---	-----------	--

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/AT91/00123**(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Dezember 1991 (02.12.91)(30) Prioritätsdaten:
A 2436/90 3. Dezember 1990 (03.12.90) AT(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): **VEREIN
ZUR FÖRDERUNG DER FORSCHUNG UND ENT-
WICKLUNG IN DER TEXTILWIRTSCHAFT [AT/
AT]; Wichnergasse 9, A-6800 Feldkirch (AT).**

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : **BECHTOLD, Thomas
[AT/AT]; BURTSCHER, Eduard [AT/AT]; Institut für
Textilchemie und Textilphysik der Universität Innsbruck,
Höchstlerstraße 73, A-6850 Dornbirn (AT).**(74) Anwälte: **TORGGLER, Paul usw. ; Wilhelm-Greilstraße
16, A-6020 Innsbruck (AT).**(81) Bestimmungsstaaten: **AT (europäisches Patent), BE (euro-
päisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (euro-
päisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (euro-
päisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (euro-
päisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäi-
sches Patent), LU (europäisches Patent), MC (europäi-
sches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäi-
sches Patent), US.****Veröffentlicht***Mit internationalem Recherchenbericht.*(54) Title: **PROCESS FOR REDUCING TEXTILE DYESTUFFS**(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR REDUKTION VON TEXTILFARBSTOFFEN**

(57) Abstract

A process is disclosed for reducing textile dyestuffs in an aqueous alkaline medium by means of a complex containing an iron salt. For that purpose, a quantity of iron (II) salt is used that is sufficient to ensure the desired reduction of the dyestuff after a single oxidation.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur Reduktion von Textilfarbstoffen in wässrigem alkalischem Medium unter Verwendung einer Komplexverbindung mit einem Eisensalz, wobei Eisen(II)-Salz in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß dessen einmalige Oxidation zur gewünschten Reduktion des Farbstoffes ausreicht.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU ⁺	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

+ Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

Verfahren zur Reduktion von Textilfarbstoffen

In der Textilveredlung besitzen die Küpen-, Schwefel- und Indigofarbstoffe einen beachtlichen Marktanteil, da diese Farbstoffe qualitativ zu den hochwertigsten Farbstofftypen zur Färbung von Cellulosefasern gehören. Allen drei Farbstoffklassen gemeinsam ist, daß bei der Anwendung die Farbstoffe, die üblicherweise in der unlöslichen oxidierten Form vorliegen, durch einen Reduktionsschritt in die laugenlösliche reduzierte Form übergeführt werden. Die reduzierten Farbstoffmoleküle besitzen hohe Affinität zum Fasermaterial und ziehen daher auf die Fasern auf. Die vollständige Fixierung der Farbstoffe auf der Faser erfolgt anschließend durch Oxidation der Farbstoffmoleküle, die dadurch wiederum unlöslich werden.

Zur Überführung der Farbstoffmoleküle in die reduzierte Form werden verschiedenste Verfahrensweisen technisch eingesetzt bzw. in der Literatur beschrieben.

Die derzeit am häufigsten verwendete Chemikalie zur Reduktion der Farbstoffmoleküle im laugenhaltigen Färbebad ist Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Diese Verbindung erlaubt das Erreichen relativ hoher Reduktionspotentiale im Färbebad (ca. -1000 mV). Nachteilig ist dabei die starke Temperaturabhängigkeit des Redoxpotentials, was insbesondere bei hohen Temperaturen Farbstoffüberreduktion mit unerwünschter irreversibler Farbtonveränderungen zur Folge haben kann. Schwierig bei der Verwendung von Natriumdithionit ist weiters die mangelnde Beständigkeit der Chemikalie in alkalischen Behandlungsbädern. Auch bei Abwesenheit von Luftsauerstoff kommt es zur langsamen Selbstzersetzung, was insbesondere bei der Verwendung von entsprechenden

Druckpasten in der Textildruckerei eine Lagerung derselben und damit auch einen universellen Einsatz unmöglich macht. Unter den derzeit bekannten Reduktionsmitteln zählt Natriumdithionit zu den Reduktionsmitteln mit verhältnismäßig hoher Reduktionsgeschwindigkeit, was konkret bedeutet, daß eine Farbstoffreduktion bei Raumtemperatur in den meisten Fällen nach einigen Minuten vollständig erfolgt ist. Bei höherer Temperatur erfolgt die Farbstoffreduktion rascher, andererseits nimmt auch die Geschwindigkeit des Selbstzerfalls zu.

Formaldehydsulfoxylate weisen eine höhere Stabilität gegenüber Luftsauerstoff auf, was mit der insgesamt niedrigeren Reaktivität dieser Verbindungen erklärt werden kann.

Unter geeigneten Temperatur-Konzentrationsbedingungen lassen sich mit den Reduktionsmitteln dieser Klasse ausreichend hohe Reduktionspotentiale erreichen (ca. - 1100 mV). Die genannten Verbindungen erfordern aber relativ hohe Temperaturen (ab ca. 90°C), um eine ausreichende Geschwindigkeit bei der Farbstoffreduktion zu ermöglichen. Die Reduktionsmittel werden häufig in Textildruckpasten eingesetzt, da dadurch eine ausreichende Lagerstabilität der Pasten erreicht wird. Die Reduktionsgeschwindigkeit dieser Verbindungsklassen ist bei Raumtemperatur als sehr nieder einzustufen. Zur Beschleunigung der Farbstoffreduktion wurde daher der Einsatz von Metallkomplekkatalysatoren umfangreich untersucht. Bei dieser Verfahrensweise kann das Reduktionsmittel durch den Zusatz einer geringen Menge eines Metallkomplexes (insbesondere Nickel-, Kobaltkomplexe) aktiviert werden. Bei einem Kobaltkomplex (Pentacyanokobalt(II)-Komplex) wird die Möglichkeit beschrieben, daß diese Verbindung auch in der Lage ist, als Reduk-

tionsmittel zu wirken, wenn entsprechend hohe Einsatzmengen verwendet werden. An einen technischen Einsatz ist dabei aus Gründen der Giftigkeit und der entstehenden Abwasserprobleme nicht zu denken. In diesem Zusammenhang wurden auch verschiedene Eisenkomplexe auf ihre katalytische Wirksamkeit untersucht. Die beschleunigende Wirkung von Eisensalzen auf die Reduktionswirkung von Formaldehydsulfoxylaten wurde dabei zum Teil bestätigt. Insgesamt wurden aber nur wenige Eisenkomplexe beschrieben, die einerseits ausreichende Laugenstabilität aufweisen und andererseits auch eine katalytische Wirksamkeit bei Formaldehydsulfoxylaten zeigen. Hinweise auf einen möglichen Einsatz von laugenlöslichen Eisen(II)komplexen als Reduktionsmittel für die Farbstoffverküpfung fehlen.

Thioharnstoffdioxid verhält sich chemisch grundsätzlich ähnlich wie die bereits beschriebenen Reduktionsmittel.

Verschiedene organische Reduktionsmittel werden ebenfalls zur Farbstoffreduktion verwendet. Nachteilig ist dabei das geringe erreichbare Reduktionspotential (Hydroxyaceton ca. -800 mV), welches die Einsetzbarkeit auf Farbstoffklassen mit niedrigerem Reduktionspotential (Schwefel- und Indigofarbstoffe) begrenzt. Die Geschwindigkeit der Farbstoffreduktion ist durchwegs geringer als jene bei Einsatz der oben genannten Reduktionsmittel.

Nur mehr von historischer Bedeutung, aber im Zusammenhang mit der Erfindung bemerkenswert, ist die Eisen(II)sulfat-Natronlauge-Reduktionstechnik. Nachteilig an dieser Reduktionstechnologie ist die Tatsache, daß keine homogenen Reduktionsbedingungen möglich sind, da sowohl das in der Lauge entstehende

Eisen(II)hydroxid, wie auch das durch Oxidation entstehende Eisen(III)hydroxid in der Lauge weitgehend unlöslich sind. Diese Niederschlagsbildung ist für die Herstellung gefärbter Textilien unter Berücksichtigung moderner Produktionsprozesse nicht akzeptabel. Durch die Niederschläge werden relativ große Farbstoffmengen dem Färbebad entzogen, was eine mangelhafte Reproduzierbarkeit der Färbungen, hohe Farbstoffkosten sowie Schwierigkeiten bei der Abwasserbehandlung zur Folge hat.

Der Einsatz von Eisen(II)sulfat und Kalk zur reduktiven Abwasserentfärbung ist ebenfalls literaturbekannt. Auch bei dieser Verfahrenstechnik werden aber keine homogenen Reaktionsbedingungen erreicht.

Durch einen Artikel in der Zeitschrift TEXTILVEREDLUNG 25 (1990) Nr. 6, Seiten 221 - 226, von T. Bechtold, E. Burtscher, D. Gmeiner, O. Bobleter, ist es bekannt, daß Komplexverbindungen aus einem Eisensalz und Triethanolamin als Komplexbildner in NaOH-alkalischer Lösung sowohl in der zweiwertigen reduzierten Form des Eisens, als auch in der dreiwertigen oxidierten Form homogen löslich sind. Gemäß der erwähnten Vorveröffentlichung wird das Eisensalz in der Eisen(III)-Form in relativ geringer Menge zugegeben und laufend kathodisch reduziert, um bei der anschließenden Rückkehr in den oxidierten dreiwertigen Zustand zunächst den in der Lösung enthaltenen Luftsauerstoff und anschließend den Farbstoff zu reduzieren. Solange Sauerstoff oder nicht-reduzierte Farbstoffmoleküle in Lösung sind, befindet sich also jeweils nur jener geringe Anteil der Komplexverbindung im reduzierten Zustand, welcher gerade an der Kathode aufgeladen worden ist und noch nicht mit Stoffen geringeren Redoxpotentials reagiert hat. Der

Vorteil des bekannten Verfahrens besteht darin, daß nur geringe Mengen an Komplexverbindung eingesetzt werden müssen, da die Verbindung nur als Mediator wirkt, welcher die Ladungsübertragung von der Kathode auf den Farbstoff vermittelt, selbst jedoch nicht verbraucht wird. Dies gilt auch im Falle des nicht vorbeschriebenen vierten Anwendungsbeispiels der Anmeldung PCT/AT90/00052 (WO). Dort ist zwar an sich die Zufuhr des Eisensalzes als Eisen(II)-Sulfat vorgesehen, jedoch in so geringer Menge, daß es bereits durch den in der Lösung vorhandenen Luftsauerstoff oxidiert wird. Bei der Reduktion des Farbstoffes hat die Komplexverbindung wiederum ausschließlich die in der zitierten Vorveröffentlichung beschriebene Funktion eines Mediators.

Alle bekannten Reduktionsmittel für Textilfarbstoffe, welche für die Praxis geeignet sind, haben den Nachteil, daß ihre Reduktionsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur sehr gering ist. Auch die Reduktion von Textilfarbstoffen unter Verwendung einer Komplexverbindung aus einem Eisensalz und Triethanolamin in der in der Zeitschrift TEXTILVEREDLUNG an der zitierten Stelle beschriebenen Art dauert mindestens 30 Minuten. Es war daher völlig überraschend, daß die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, ein bei Zimmertemperatur rasch reagierendes Reduktionsmittel zu finden, welches hohe Lagerstabilität aufweist und sowohl im reduzierten wie im oxidierten Zustand homogen löslich ist, dadurch gelöst werden kann, daß die an sich bekannte Komplexverbindung nicht als Mediator, sondern direkt als Reduktionsmittel vorgesehen wird. Die Erfindung ist somit dadurch gekennzeichnet, daß Eisen(II)-Salz in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß dessen

einmalige Oxidation zur gewünschten Reduktion des Farbstoffes ausreicht.

Voraussetzung für die erfindungsgemäße Durchführung einer Farbstoffreduktion durch ein Metallkomplexsalz mit niedriger Wertigkeitsstufe ist das Auffinden von Komplexbildnern, die neben der geforderten Stabilität auch ein ausreichendes Reduktionspotential des Eisen(II)-Komplexes ermöglichen. Durch den Einsatz von geeigneten Komplexbildnern lassen sich erfindungsgemäß ausreichend hohe Konzentrationen an reduzierend wirkenden Metallionen in Lösung erreichen. Dabei bleiben sowohl die reduzierte, wie auch die oxidierte Form des Metallkomplexes in der Behandlungslösung homogen gelöst. Im Gegensatz zur bekannten Eisen(II)Salz-Natronlauge-Küpe können störende Ausfällungen vermieden werden. Unerwartet hoch sind die bei Einsatz eines solchen Reduktionsmittels erreichbaren Reduktionsgeschwindigkeiten. Im Gegensatz zu den Reduktionsgeschwindigkeiten der herkömmlichen Reduktionsmittel kann nun eine vollständige Farbstoffreduktion in Sekundenschnelle erreicht werden. Dies ist insbesondere bei einer möglichen Verwendung in der Küpen-Ätz-Druckerei von besonderem Interesse, da durch die rasche Farbstoffreduktion gegebenenfalls sogar auf einen Dämpfprozeß zur Farbstoffreduktion verzichtet werden kann. Auch bei der Küpenfärberei (kontinuierlich oder diskontinuierlich) ergeben sich durch die sehr hohe Reduktionsgeschwindigkeit neue Gesichtspunkte. So führt der Sauerstoffeintrag in das Färbebad bei herkömmlichen Reduktionsmitteln zu unerwünschter Farbstoffoxidation, da die Reduktion des Farbstoffs durch das Reduktionsmittel langsamer erfolgt als die Luftoxidation des Farbstoffs. Dies ist eine der Ursachen für unerwünschte Farbunegalitäten in der

gefärbten Ware. Bei der Verwendung entsprechend rasch wirkender Reduktionsmittel kann diese unerwünschte Luftoxidation weitgehend unterdrückt werden. Bei Einsatz der handelsüblichen Reduktionsmittel wird diese Oxidation des Farbstoffs durch große Chemikalienüberschüsse zum Teil vermieden, was aber Folgeprobleme durch den Chemikalienüberschuß mit sich bringt. Durch die hohe Stabilität der gefundenen Metallkomplexe findet keine Selbstzersetzung in der Färbeflotte oder in der Druckpaste statt, was für die Haltbarkeit der reduzierend wirkenden Chemikalien von großer Bedeutung ist.

Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit, die Reduktionswirkung der Metallkomplexe (Reduktionspotential) durch die Auswahl des Komplexbildners zu steuern. Dadurch ist eine Anpassung an die jeweils optimalen verfahrenstechnischen Erfordernisse möglich. Herkömmliche Reduktionsmittel erlauben solche Optimierungen nicht in vergleichbarem Maße.

Neben der verfahrenstechnisch gut beherrschbaren Vorgangsweise erlaubt die Verwendung solcher Reduktionsmittelsysteme auch eine einfache meßtechnische Kontrolle, da der Gehalt an reduzierender Spezies durch eine Potentialmessung gut erfaßt werden kann, was bei den herkömmlichen Reduktionsmitteln keineswegs der Fall ist. Geeignete Metallkomplexsysteme für die Farbstoffreduktion sind beispielsweise Eisen(II)salze mit organischen Komplexbildnern wie Triethanolamin oder Zitronensäure (erreichbare Reduktionspotentiale in alkalischem Milieu ca. -1000 mV). Auch andere Metallkomplexe können dazu geeignet sein, wenn die eingesetzte Metallkomplexverbindung in alkalischer Lösung ein Reduktionspotential ausbilden kann, welches über

dem jeweiligen Reduktionspotential des eingesetzten Farbstoffs liegt.

Die erforderlichen Einsatzmengen an Metallkomplex
5 liegen dabei je nach Verfahrenstechnik so hoch, daß
eine ausreichende Stabilität des Reduktionszustandes
der Flotte während der Behandlungszeit gewährleistet
ist. Diese Konzentrationen liegen bei der Auszieh-
färberei am niedrigsten. Bei der Verwendung eines
10 elektrochemisch einwertigen Metallions (z.B.
Eisen(II)salze) sind dabei Konzentrationen von 0,01
mol/l erforderlich, die erforderliche Konzentration an
Triethanolamin beträgt dann rund 0,1 mol/l. Nach einer
verfahrenstechnischen Optimierung sind aber auch
15 niedrigere Einsatzmengen möglich. Bei kontinuierlichen
Färbeprozessen und Textildruckverfahren sind höhere
Konzentrationen an Reduktionsmittel erforderlich, wobei
die einzusetzende Menge je nach Verfahrensschritt und
Anlagenkonstruktion variiert.

20

Anwendungsbeispiele

Die beschriebenen Versuchsbeispiele zeigen Möglich-
keiten für eine Verwendung des Metallkomplex-Reduk-
25 tionsmittels für Druckprozesse mit Küpenfarbstoffen
auf. Diese Beispiele bestätigen die Anwendbarkeit in
verschiedenen verfahrenstechnischen Varianten.

Anwendungsbeispiel 1

30 Direktdruck

Das nach herkömmlichen Verfahren vorbehandelte Baum-
wollgewebe wird mit einer Paste folgender Zusammen-
setzung bedruckt:

- 5 0.69 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 2.77 g H_2O
 2.77 g Triethanolamin
 1.85 g Lauge (400 g/l NaOH)
 1.73 g Verdickungsmittel
 0.173 g Indanthrenblau GC

Nach dem Aufdrucken der Paste genügt zur Fixierung des Farbstoffs ein mehrminütiges Verweilen bei Raumtemperatur. Eine Beschleunigung der Fixierung kann durch Temperaturerhöhung erreicht werden. Dies erfolgt üblicherweise bereits bei der an den Druckprozeß anschließenden Trocknung der Ware. Ein Dämpfprozeß, wie er bei herkömmlichen Reduktionsmitteln zur Farbstoff-Fixierung nicht vermieden werden kann, ist nicht erforderlich.

Die bedruckte Ware kann nun durch Auswaschen und kochendes Seifen entsprechend den üblichen Verfahrenstechniken fertiggestellt werden.

Anwendungsbeispiel 2

Küpenätzdruck

Wird die Ware mit Farbstoffen gefärbt, die sich durch Reduktionsmitteleinwirkung irreversibel entfärben lassen, kann mit einer derartigen Ware ein Küpen-Ätz-Druck durchgeführt werden. Die Ware wird mit einer Druckpaste folgender Zusammensetzung bedruckt:

- 30 0,69 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 2.75g H_2O
 3.18 g Triethanolamin
 1.14 g Lauge (400 g/l NaOH)
 2.06 g Verdickungsmittel
35 0.17 g Indanthrenbrillantgrün GG

Die Fixierung des in der Druckverdickung vorhandenen Farbstoffs erfolgt durch Verweilen bei Raumtemperatur, gleichzeitig wird der Azofarbstoff, der beim vorangegangenen Färbeprozeß auf die Ware aufgebracht wurde,

reduktiv irreversibel entfärbt. Eine Beschleunigung der Reduktionsvorgänge ist durch Temperaturerhöhung möglich.

- 5 Die bedruckte Ware kann nun durch Auswaschen und kochendes Seifen entsprechend der üblichen Verfahrenstechnik fertiggestellt werden.

Anwendungsbeispiel 3

10 Direktdruck, mit anschließender Reduktion

Das in üblicher Weise vorbehandelte Baumwollgewebe wird mit einer Paste folgender Zusammensetzung bedruckt:

- 15 3.0 g Verdickung
 7.0 g H₂O
 0.083 Indanthrenrot FBB

- Nach dem Trocknen der bedruckten Ware erfolgt die Reduktion des Farbstoffs durch Eintauchen in ein Bad
20 folgender Zusammensetzung und anschließendes Abquetschen:

- 25 20 g/l FeSO₄·7H₂O
 82.6 g/l Triethanolamin
 50 ml/l Natronlauge (400 g/l NaOH)

- Die Entwicklung erfolgt bereits bei Raumtemperatur. Nach dem Verweilen der Ware bei Raumtemperatur (einige Minuten) wird die Ware gewaschen und entsprechend der
30 üblichen Verfahrenstechnik fertiggestellt.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Reduktion von Textilfarbstoffen in
wäßrigem alkalischem Medium unter Verwendung einer
Komplexverbindung mit einem Eisensalz, dadurch
gekennzeichnet, daß Eisen(II)-Salz in einer solchen
Menge eingesetzt wird, daß dessen einmalige Oxida-
tion zur gewünschten Reduktion des Farbstoffes
ausreicht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Eisen(II)-Salz Eisensulfat ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als organischer Komplexbildner Tri-
ethanolamin eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, daß als organischer Komplexbildner
Zitronensäure eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß die Komplexverbindung einer zum
Bedrucken von Textilien bestimmten Druckpaste
beigefügt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/AT 91/00123

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) * According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl ⁵ . D06P1/22						
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: right; margin-right: 50px;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%; padding: 5px;">Classification System</td> <td style="padding: 5px;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Cl⁵.</td> <td style="padding: 5px;">D06P</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *</div>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl ⁵ .	D06P
Classification System	Classification Symbols					
Int.Cl ⁵ .	D06P					
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *						
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³				
P,X	WO,A,9 015 182 (V.F.F.E IN DER TEXTILWIRTSCHAFT) December 13, 1990 (cited in the application) see claims <div style="text-align: center;">---</div>	1-5				
Y	TEXTILVEREDLUNG. vol.25, No. 6, 1990 BASEL CH pages 221-226; BECHTOLD ET AL.: 'Elektrochemie Untersuchungen und Verfahren in der Textilindustrie.' (cited in the application) see paragraph 3.2 <div style="text-align: center;">---</div>	1-5				
Y	INDUSTRIE TEXTILE. No. 933, March 1965, PARIS FR Pages 201 - 207; ZYSMAN: 'Les agents réducteurs dans l'application des colorants de cuve.' see page 202, paragraph 3	1-5				
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>						
IV. CERTIFICATION						
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report					
February 20, 1992 (20.02.92)	March 18, 1992 (18.03.92)					
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer					
EUROPEAN PATENT OFFICE						

AT 9100123
SA 53944

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 20/02/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9015182	13-12-90	EP-A- 0426832	15-05-91

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGS-GEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.K1. 5 D06P1/22

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETERecherchierter Mindestprüfstoff⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationsymbole
Int.K1. 5	D06P

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸**III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹**

Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
P,X	WO,A,9 015 182 (V.F.F.E IN DER TEXTILWIRTSCHAFT) 13. Dezember 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche	1-5
Y	TEXTILVEREDLUNG. Bd. 25, Nr. 6, 1990, BASEL CH Seiten 221 - 226; BECHTOLD ET AL.: 'Elektrochemie Untersuchungen und Verfahren in der Textilindustrie.' in der Anmeldung erwähnt siehe Absatz 3.2	1-5

*** Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:**

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. FEBRUAR 1992

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18 MAR 1992

Internationale Recherchenbehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des Bevollmächtigten¹⁴

DELZANT J-F.

H. Schaub

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>INDUSTRIE TEXTILE. Nr. 933, März 1965, PARIS FR Seiten 201 - 207; ZYSMAN: 'Les agents réducteurs dans l'application des colorants de cuve.' siehe Seite 202, Absatz 3</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-5

AT 9100123
SA 53944

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20/02/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9015182	13-12-90	EP-A- 0426832	15-05-91

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtslatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82